

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP357126175A
PAT-NO: JP357126175A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57126175 A
TITLE: AMORPHOUS SILICON CARBIDE/AMOROPHOUS SILICON HETERO
JUNCTION
OPTOELECTRIC ELEMENT

PUBN-DATE: August 5, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAMAKAWA, YOSHIHIRO

OWADA, YOSHIHISA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP56012313

APPL-DATE: January 29, 1981

INT-CL_(IPC): H01L031/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain high optoelectric conversion efficiency when a hetero junction optoelectric element is to be formed by a method wherein a thin film doped with amorphous silicon carbide is used at least for one side of the P type layer or the N type layer of a P-I-N junction.

CONSTITUTION: When the hetero junction optoelectric element is to be formed, the element having the form to be injected with light from the P type layer side is constituted of glass 19, a transparent electrode 20, a P type a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer 21, an I type a-Si layer 22, an N type a-Si layer 23, and an electrode 24 from the injecting side of light. When light is to be injected in the N type layer side, the element is constituted of a transparent electrode 29, an N type a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer 28, an I type a-Si layer 27, a P type a-Si layer 26, and an electrode substrate 25 from the light injecting side. In this constitution, the layer indicated with a general expression of a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer is the layer doped

with

amorphous silicon carbide, x is selected as $0.05 \sim 0.95$, and electric conductivity is made as

$10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

Moreover silane, silane fluoride, hydrocarbon, hydrocarbon fluoride, etc., is used as the material, and is formed to have thickness of $30 \sim 300 \text{ } \text{\AA}$; by plasma decomposition, etc.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-126175

⑪ Int. Cl.³
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号
7021-5F

⑬ 公開 昭和57年(1982)8月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ アモルフアスシリコンカーバイト / アモルフ
アスシリコンヘテロ接合光電素子

川西市南花屋敷3-17-4

⑯ 特 願 昭56-12313

⑮ 発 明 者 太和田善久

⑯ 出 願 昭56(1981)1月29日

神戸市北区大池見山台14-39

特許法第30条第1項適用 昭和56年1月24日

⑯ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

日刊工業新聞に発表

大阪市北区中之島3丁目2番4号

⑯ 発 明 者 浜川圭弘

⑯ 代 理 人 弁理士 内田敏彦

明 細 書

1. 発明の名称

アモルフアスシリコンカーバイト / アモルフアス
シリコンヘテロ接合光電素子

2. 特許請求の範囲

1 シラン又はフッ化シランのグロー放電分解法で得られるアモルフアスシリコン $\text{pi} \cdot \text{n}$ 接合光電素子において、 p 層又は n 層の少なくとも一方にシラン又はその誘導体、フッ化シラン又は誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスと、ヘイドロカーゲン、フッ化ヘイドロカーゲン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をグロー放電分解して得られる一般式 $\text{a} - \text{B}_1(1-x)\text{C}_x$ で示されるアモルフアスシリコンカーバイトを用いる事を特徴とするアモルフアスシリコンカーバイト / アモルフアスシリコンヘテロ接合光電素子。

2 前記の一般式 $\text{a} - \text{B}_1(1-x)\text{C}_x$ で表わされるアモルフアスシリコンカーバイトは、そのアトミ

ックフラクション x が約 0.05 から約 0.95 である事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアモルフアスシリコンカーバイト / アモルフアスシリコンヘテロ接合光電素子。

3 前記アモルフアスシリコンカーバイトは、窒素の p 型ドーブ層に於ける電気伝導率が約 $10^{-1}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上である事を特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアモルフアスシリコンカーバイト / アモルフアスシリコンヘテロ接合光電素子。

4 前記アモルフアスシリコンカーバイトは、その厚みが約 30 \AA から約 300 \AA の p 型ドーブ層である事を特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載のアモルフアスシリコンカーバイト / アモルフアスシリコンヘテロ接合光電素子。

5 前記アモルフアスシリコンカーバイトは、窒素に於ける電気伝導率が約 $10^{-1}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上の n 型ドーブ層である事を特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアモルフアスシリコンカーバイト / アモルフアスシリコンヘ

アモルファスシリコンカーバイド。

6 前記アモルファスシリコンカーバイドは、その厚みが約 30 \AA から 300 \AA の n 型ドープ層である事を特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第5項記載のアモルファスシリコンカーバイド/アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アモルファスシリコンカーバイド/アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子に関する。

シラン (SiH_4) のプラズマ分解法で得られるアモルファスシリコンは、W. E. Spear 等によつて、 PH_3 や B_2H_6 でドープする事により、その伝導度を大きく変える事ができることが発見され (1976年)、D. E. Carlson 等によつてアモルファスシリコンを用いた太陽電池が試作 (1976年) されて以来注目され、アモルファスシリコン薄膜太陽電池の効率を改善する研究が活発に行なわれている。

これまでの研究により、アモルファスシリコン

本発明者は、 pin 型光電変換の効率を改善する為に鋭意研究した結果、シラン又はその誘導体、フッ化シラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスと、ヘイドロカーボン、フッ化ヘイドロカーボン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をプラズマ分解して得られるアモルファスシリコンカーバイドのドープ薄膜を pin 接合光電素子の p 又は n 層の少なくとも一方に用いる事により効率を大巾に改善できることを見出したもので、太陽電池や光スイッチ等の光電素子として用いることができる。以下にその詳細を説明する。

本発明のアモルファスシリコンは、シラン (SiH_4) 又はその誘導体又はフッ化シラン又はその誘導体、又はこれらの混合物と、水素又は水素で希釈したアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとの混合ガスを、電圧結合法又は誘導結合法による高周波グロー分解又は直流グロー放電分解することにより得られる。混合ガス中のシランの濃度は、通常0.5

薄膜光電素子の構造としてはシロフトキーバリー型、 pin 型、 MIS 型、ヘテロ接合型があり、そのうち前三者が高効率太陽電池として有望視されている。すなわちシロフトキーバリー型で5.5% (D. E. カールソン他、1977年)、 MIS 型で4.8% (J. I. B. ウィルソン他、1978)、 pin 型で4.5% (浜川主弘 1978) の変換効率が達成されている。

pin ジャンクション型太陽電池の場合、 p 型又は n 型アモルファスシリコンではキャリアーの寿命が短かく、有効なキャリアーにならず、また光の吸収係数が1層に比べて大きい事から p 層での光の吸収ロスが大きい点に問題があつた。

このような欠点を改良する為にインバータイド pin 型の光電素子が提案されている。すなわち n 型アモルファスシリコン層から光を照射する素子である。この素子は p 層に比べると光の吸収係数が比較的小さい為にやや有利と考えられる。しかしこの n 型アモルファスシリコンでも光の吸収ロスがある点では p 型と変わりない。

～50%、好ましくは1～20%である。

基板の温度は200～300℃が好ましく、透明電極 (ITO 、 SnO_2 等) を蒸着したガラスや高分子フィルム、金属膜、太陽電池の構成に必要なあらゆる基板が含まれる。

太陽電池の基本構成は、図1の(a)、(b)に代表例が示される。(a)は p 側から光を照射するタイプで、例えばガラス-透明電極- $p-i-n$ - Al の構成、(b)は n 側から光を照射するタイプで、例えばステンレス- $p-i-n$ -透明電極の構成である。その他、 p 層と透明電極の間に薄い絶縁層をつけたり、薄い金属層をつけた構造でもよい。要は $p-i-n$ 接合を基本とするものであればいかなる構成でもよい。

(又はその誘導体、又はフッ化シラン若しくはシラン若しくはその誘導体、又はこれらの混合物の)
グロー放電分解で得られる約 10^{-1} 秒以上のキャリアー寿命で約 10^{14} cm^{-3} eV^{-1} 以下の局在単位密度を $10^{14} \text{ cm}^{-3}/\text{V}$ 以上の品質密度をもつ高性アモルファスシリコン、(以下、1型 α -Si という) を1層として、 p 型と n 型ドープ半導体で接合し

た p 型重合構造にするわけであるが、本発明では p 層又は n 層の少なくとも一方、すなわち光を照射する側にアモルファスシリコンカーバイドを用いる事を特徴とする。 p 層と n 層の両方に用いてもよい。又アモルファスシリコンカーバイドを用いないドーパ層は、上記1層 $a-Bi$ を p 型で用いる場合は周期率表Ⅲ族の元素でドーパし、 n 型で用いる場合は周期率表Ⅴ族の元素でドーパすればよい。

本発明のアモルファスシリコンカーバイドは、シラン又はその誘導体、フッ化シラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスと、水素、ヘドロカーボン、フッ化ヘドロカーボン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をプラズマ分解、好ましくはグロー放電分解して得られる。上記のシリコン化合物としてはシラン SiH_4 又は Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 、 Si_5H_{12} 、 Si_6H_{14} 、 Si_7H_{16} 、 Si_8H_{18} 、 Si_9H_{20} 、 $Si_{10}H_{22}$ 、 $Si_{11}H_{24}$ 、 $Si_{12}H_{26}$ 、 $Si_{13}H_{28}$ 、 $Si_{14}H_{30}$ 、 $Si_{15}H_{32}$ 、 $Si_{16}H_{34}$ 、 $Si_{17}H_{36}$ 、 $Si_{18}H_{38}$ 、 $Si_{19}H_{40}$ 、 $Si_{20}H_{42}$ 、 $Si_{21}H_{44}$ 、 $Si_{22}H_{46}$ 、 $Si_{23}H_{48}$ 、 $Si_{24}H_{50}$ 、 $Si_{25}H_{52}$ 、 $Si_{26}H_{54}$ 、 $Si_{27}H_{56}$ 、 $Si_{28}H_{58}$ 、 $Si_{29}H_{60}$ 、 $Si_{30}H_{62}$ 、 $Si_{31}H_{64}$ 、 $Si_{32}H_{66}$ 、 $Si_{33}H_{68}$ 、 $Si_{34}H_{70}$ 、 $Si_{35}H_{72}$ 、 $Si_{36}H_{74}$ 、 $Si_{37}H_{76}$ 、 $Si_{38}H_{78}$ 、 $Si_{39}H_{80}$ 、 $Si_{40}H_{82}$ 、 $Si_{41}H_{84}$ 、 $Si_{42}H_{86}$ 、 $Si_{43}H_{88}$ 、 $Si_{44}H_{90}$ 、 $Si_{45}H_{92}$ 、 $Si_{46}H_{94}$ 、 $Si_{47}H_{96}$ 、 $Si_{48}H_{98}$ 、 $Si_{49}H_{100}$ 、 $Si_{50}H_{102}$ 、 $Si_{51}H_{104}$ 、 $Si_{52}H_{106}$ 、 $Si_{53}H_{108}$ 、 $Si_{54}H_{110}$ 、 $Si_{55}H_{112}$ 、 $Si_{56}H_{114}$ 、 $Si_{57}H_{116}$ 、 $Si_{58}H_{118}$ 、 $Si_{59}H_{120}$ 、 $Si_{60}H_{122}$ 、 $Si_{61}H_{124}$ 、 $Si_{62}H_{126}$ 、 $Si_{63}H_{128}$ 、 $Si_{64}H_{130}$ 、 $Si_{65}H_{132}$ 、 $Si_{66}H_{134}$ 、 $Si_{67}H_{136}$ 、 $Si_{68}H_{138}$ 、 $Si_{69}H_{140}$ 、 $Si_{70}H_{142}$ 、 $Si_{71}H_{144}$ 、 $Si_{72}H_{146}$ 、 $Si_{73}H_{148}$ 、 $Si_{74}H_{150}$ 、 $Si_{75}H_{152}$ 、 $Si_{76}H_{154}$ 、 $Si_{77}H_{156}$ 、 $Si_{78}H_{158}$ 、 $Si_{79}H_{160}$ 、 $Si_{80}H_{162}$ 、 $Si_{81}H_{164}$ 、 $Si_{82}H_{166}$ 、 $Si_{83}H_{168}$ 、 $Si_{84}H_{170}$ 、 $Si_{85}H_{172}$ 、 $Si_{86}H_{174}$ 、 $Si_{87}H_{176}$ 、 $Si_{88}H_{178}$ 、 $Si_{89}H_{180}$ 、 $Si_{90}H_{182}$ 、 $Si_{91}H_{184}$ 、 $Si_{92}H_{186}$ 、 $Si_{93}H_{188}$ 、 $Si_{94}H_{190}$ 、 $Si_{95}H_{192}$ 、 $Si_{96}H_{194}$ 、 $Si_{97}H_{196}$ 、 $Si_{98}H_{198}$ 、 $Si_{99}H_{200}$ 、 $Si_{100}H_{202}$ 、 $Si_{101}H_{204}$ 、 $Si_{102}H_{206}$ 、 $Si_{103}H_{208}$ 、 $Si_{104}H_{210}$ 、 $Si_{105}H_{212}$ 、 $Si_{106}H_{214}$ 、 $Si_{107}H_{216}$ 、 $Si_{108}H_{218}$ 、 $Si_{109}H_{220}$ 、 $Si_{110}H_{222}$ 、 $Si_{111}H_{224}$ 、 $Si_{112}H_{226}$ 、 $Si_{113}H_{228}$ 、 $Si_{114}H_{230}$ 、 $Si_{115}H_{232}$ 、 $Si_{116}H_{234}$ 、 $Si_{117}H_{236}$ 、 $Si_{118}H_{238}$ 、 $Si_{119}H_{240}$ 、 $Si_{120}H_{242}$ 、 $Si_{121}H_{244}$ 、 $Si_{122}H_{246}$ 、 $Si_{123}H_{248}$ 、 $Si_{124}H_{250}$ 、 $Si_{125}H_{252}$ 、 $Si_{126}H_{254}$ 、 $Si_{127}H_{256}$ 、 $Si_{128}H_{258}$ 、 $Si_{129}H_{260}$ 、 $Si_{130}H_{262}$ 、 $Si_{131}H_{264}$ 、 $Si_{132}H_{266}$ 、 $Si_{133}H_{268}$ 、 $Si_{134}H_{270}$ 、 $Si_{135}H_{272}$ 、 $Si_{136}H_{274}$ 、 $Si_{137}H_{276}$ 、 $Si_{138}H_{278}$ 、 $Si_{139}H_{280}$ 、 $Si_{140}H_{282}$ 、 $Si_{141}H_{284}$ 、 $Si_{142}H_{286}$ 、 $Si_{143}H_{288}$ 、 $Si_{144}H_{290}$ 、 $Si_{145}H_{292}$ 、 $Si_{146}H_{294}$ 、 $Si_{147}H_{296}$ 、 $Si_{148}H_{298}$ 、 $Si_{149}H_{300}$ 、 $Si_{150}H_{302}$ 、 $Si_{151}H_{304}$ 、 $Si_{152}H_{306}$ 、 $Si_{153}H_{308}$ 、 $Si_{154}H_{310}$ 、 $Si_{155}H_{312}$ 、 $Si_{156}H_{314}$ 、 $Si_{157}H_{316}$ 、 $Si_{158}H_{318}$ 、 $Si_{159}H_{320}$ 、 $Si_{160}H_{322}$ 、 $Si_{161}H_{324}$ 、 $Si_{162}H_{326}$ 、 $Si_{163}H_{328}$ 、 $Si_{164}H_{330}$ 、 $Si_{165}H_{332}$ 、 $Si_{166}H_{334}$ 、 $Si_{167}H_{336}$ 、 $Si_{168}H_{338}$ 、 $Si_{169}H_{340}$ 、 $Si_{170}H_{342}$ 、 $Si_{171}H_{344}$ 、 $Si_{172}H_{346}$ 、 $Si_{173}H_{348}$ 、 $Si_{174}H_{350}$ 、 $Si_{175}H_{352}$ 、 $Si_{176}H_{354}$ 、 $Si_{177}H_{356}$ 、 $Si_{178}H_{358}$ 、 $Si_{179}H_{360}$ 、 $Si_{180}H_{362}$ 、 $Si_{181}H_{364}$ 、 $Si_{182}H_{366}$ 、 $Si_{183}H_{368}$ 、 $Si_{184}H_{370}$ 、 $Si_{185}H_{372}$ 、 $Si_{186}H_{374}$ 、 $Si_{187}H_{376}$ 、 $Si_{188}H_{378}$ 、 $Si_{189}H_{380}$ 、 $Si_{190}H_{382}$ 、 $Si_{191}H_{384}$ 、 $Si_{192}H_{386}$ 、 $Si_{193}H_{388}$ 、 $Si_{194}H_{390}$ 、 $Si_{195}H_{392}$ 、 $Si_{196}H_{394}$ 、 $Si_{197}H_{396}$ 、 $Si_{198}H_{398}$ 、 $Si_{199}H_{400}$ 、 $Si_{200}H_{402}$ 、 $Si_{201}H_{404}$ 、 $Si_{202}H_{406}$ 、 $Si_{203}H_{408}$ 、 $Si_{204}H_{410}$ 、 $Si_{205}H_{412}$ 、 $Si_{206}H_{414}$ 、 $Si_{207}H_{416}$ 、 $Si_{208}H_{418}$ 、 $Si_{209}H_{420}$ 、 $Si_{210}H_{422}$ 、 $Si_{211}H_{424}$ 、 $Si_{212}H_{426}$ 、 $Si_{213}H_{428}$ 、 $Si_{214}H_{430}$ 、 $Si_{215}H_{432}$ 、 $Si_{216}H_{434}$ 、 $Si_{217}H_{436}$ 、 $Si_{218}H_{438}$ 、 $Si_{219}H_{440}$ 、 $Si_{220}H_{442}$ 、 $Si_{221}H_{444}$ 、 $Si_{222}H_{446}$ 、 $Si_{223}H_{448}$ 、 $Si_{224}H_{450}$ 、 $Si_{225}H_{452}$ 、 $Si_{226}H_{454}$ 、 $Si_{227}H_{456}$ 、 $Si_{228}H_{458}$ 、 $Si_{229}H_{460}$ 、 $Si_{230}H_{462}$ 、 $Si_{231}H_{464}$ 、 $Si_{232}H_{466}$ 、 $Si_{233}H_{468}$ 、 $Si_{234}H_{470}$ 、 $Si_{235}H_{472}$ 、 $Si_{236}H_{474}$ 、 $Si_{237}H_{476}$ 、 $Si_{238}H_{478}$ 、 $Si_{239}H_{480}$ 、 $Si_{240}H_{482}$ 、 $Si_{241}H_{484}$ 、 $Si_{242}H_{486}$ 、 $Si_{243}H_{488}$ 、 $Si_{244}H_{490}$ 、 $Si_{245}H_{492}$ 、 $Si_{246}H_{494}$ 、 $Si_{247}H_{496}$ 、 $Si_{248}H_{498}$ 、 $Si_{249}H_{500}$ 、 $Si_{250}H_{502}$ 、 $Si_{251}H_{504}$ 、 $Si_{252}H_{506}$ 、 $Si_{253}H_{508}$ 、 $Si_{254}H_{510}$ 、 $Si_{255}H_{512}$ 、 $Si_{256}H_{514}$ 、 $Si_{257}H_{516}$ 、 $Si_{258}H_{518}$ 、 $Si_{259}H_{520}$ 、 $Si_{260}H_{522}$ 、 $Si_{261}H_{524}$ 、 $Si_{262}H_{526}$ 、 $Si_{263}H_{528}$ 、 $Si_{264}H_{530}$ 、 $Si_{265}H_{532}$ 、 $Si_{266}H_{534}$ 、 $Si_{267}H_{536}$ 、 $Si_{268}H_{538}$ 、 $Si_{269}H_{540}$ 、 $Si_{270}H_{542}$ 、 $Si_{271}H_{544}$ 、 $Si_{272}H_{546}$ 、 $Si_{273}H_{548}$ 、 $Si_{274}H_{550}$ 、 $Si_{275}H_{552}$ 、 $Si_{276}H_{554}$ 、 $Si_{277}H_{556}$ 、 $Si_{278}H_{558}$ 、 $Si_{279}H_{560}$ 、 $Si_{280}H_{562}$ 、 $Si_{281}H_{564}$ 、 $Si_{282}H_{566}$ 、 $Si_{283}H_{568}$ 、 $Si_{284}H_{570}$ 、 $Si_{285}H_{572}$ 、 $Si_{286}H_{574}$ 、 $Si_{287}H_{576}$ 、 $Si_{288}H_{578}$ 、 $Si_{289}H_{580}$ 、 $Si_{290}H_{582}$ 、 $Si_{291}H_{584}$ 、 $Si_{292}H_{586}$ 、 $Si_{293}H_{588}$ 、 $Si_{294}H_{590}$ 、 $Si_{295}H_{592}$ 、 $Si_{296}H_{594}$ 、 $Si_{297}H_{596}$ 、 $Si_{298}H_{598}$ 、 $Si_{299}H_{600}$ 、 $Si_{300}H_{602}$ 、 $Si_{301}H_{604}$ 、 $Si_{302}H_{606}$ 、 $Si_{303}H_{608}$ 、 $Si_{304}H_{610}$ 、 $Si_{305}H_{612}$ 、 $Si_{306}H_{614}$ 、 $Si_{307}H_{616}$ 、 $Si_{308}H_{618}$ 、 $Si_{309}H_{620}$ 、 $Si_{310}H_{622}$ 、 $Si_{311}H_{624}$ 、 $Si_{312}H_{626}$ 、 $Si_{313}H_{628}$ 、 $Si_{314}H_{630}$ 、 $Si_{315}H_{632}$ 、 $Si_{316}H_{634}$ 、 $Si_{317}H_{636}$ 、 $Si_{318}H_{638}$ 、 $Si_{319}H_{640}$ 、 $Si_{320}H_{642}$ 、 $Si_{321}H_{644}$ 、 $Si_{322}H_{646}$ 、 $Si_{323}H_{648}$ 、 $Si_{324}H_{650}$ 、 $Si_{325}H_{652}$ 、 $Si_{326}H_{654}$ 、 $Si_{327}H_{656}$ 、 $Si_{328}H_{658}$ 、 $Si_{329}H_{660}$ 、 $Si_{330}H_{662}$ 、 $Si_{331}H_{664}$ 、 $Si_{332}H_{666}$ 、 $Si_{333}H_{668}$ 、 $Si_{334}H_{670}$ 、 $Si_{335}H_{672}$ 、 $Si_{336}H_{674}$ 、 $Si_{337}H_{676}$ 、 $Si_{338}H_{678}$ 、 $Si_{339}H_{680}$ 、 $Si_{340}H_{682}$ 、 $Si_{341}H_{684}$ 、 $Si_{342}H_{686}$ 、 $Si_{343}H_{688}$ 、 $Si_{344}H_{690}$ 、 $Si_{345}H_{692}$ 、 $Si_{346}H_{694}$ 、 $Si_{347}H_{696}$ 、 $Si_{348}H_{698}$ 、 $Si_{349}H_{700}$ 、 $Si_{350}H_{702}$ 、 $Si_{351}H_{704}$ 、 $Si_{352}H_{706}$ 、 $Si_{353}H_{708}$ 、 $Si_{354}H_{710}$ 、 $Si_{355}H_{712}$ 、 $Si_{356}H_{714}$ 、 $Si_{357}H_{716}$ 、 $Si_{358}H_{718}$ 、 $Si_{359}H_{720}$ 、 $Si_{360}H_{722}$ 、 $Si_{361}H_{724}$ 、 $Si_{362}H_{726}$ 、 $Si_{363}H_{728}$ 、 $Si_{364}H_{730}$ 、 $Si_{365}H_{732}$ 、 $Si_{366}H_{734}$ 、 $Si_{367}H_{736}$ 、 $Si_{368}H_{738}$ 、 $Si_{369}H_{740}$ 、 $Si_{370}H_{742}$ 、 $Si_{371}H_{744}$ 、 $Si_{372}H_{746}$ 、 $Si_{373}H_{748}$ 、 $Si_{374}H_{750}$ 、 $Si_{375}H_{752}$ 、 $Si_{376}H_{754}$ 、 $Si_{377}H_{756}$ 、 $Si_{378}H_{758}$ 、 $Si_{379}H_{760}$ 、 $Si_{380}H_{762}$ 、 $Si_{381}H_{764}$ 、 $Si_{382}H_{766}$ 、 $Si_{383}H_{768}$ 、 $Si_{384}H_{770}$ 、 $Si_{385}H_{772}$ 、 $Si_{386}H_{774}$ 、 $Si_{387}H_{776}$ 、 $Si_{388}H_{778}$ 、 $Si_{389}H_{780}$ 、 $Si_{390}H_{782}$ 、 $Si_{391}H_{784}$ 、 $Si_{392}H_{786}$ 、 $Si_{393}H_{788}$ 、 $Si_{394}H_{790}$ 、 $Si_{395}H_{792}$ 、 $Si_{396}H_{794}$ 、 $Si_{397}H_{796}$ 、 $Si_{398}H_{798}$ 、 $Si_{399}H_{800}$ 、 $Si_{400}H_{802}$ 、 $Si_{401}H_{804}$ 、 $Si_{402}H_{806}$ 、 $Si_{403}H_{808}$ 、 $Si_{404}H_{810}$ 、 $Si_{405}H_{812}$ 、 $Si_{406}H_{814}$ 、 $Si_{407}H_{816}$ 、 $Si_{408}H_{818}$ 、 $Si_{409}H_{820}$ 、 $Si_{410}H_{822}$ 、 $Si_{411}H_{824}$ 、 $Si_{412}H_{826}$ 、 $Si_{413}H_{828}$ 、 $Si_{414}H_{830}$ 、 $Si_{415}H_{832}$ 、 $Si_{416}H_{834}$ 、 $Si_{417}H_{836}$ 、 $Si_{418}H_{838}$ 、 $Si_{419}H_{840}$ 、 $Si_{420}H_{842}$ 、 $Si_{421}H_{844}$ 、 $Si_{422}H_{846}$ 、 $Si_{423}H_{848}$ 、 $Si_{424}H_{850}$ 、 $Si_{425}H_{852}$ 、 $Si_{426}H_{854}$ 、 $Si_{427}H_{856}$ 、 $Si_{428}H_{858}$ 、 $Si_{429}H_{860}$ 、 $Si_{430}H_{862}$ 、 $Si_{431}H_{864}$ 、 $Si_{432}H_{866}$ 、 $Si_{433}H_{868}$ 、 $Si_{434}H_{870}$ 、 $Si_{435}H_{872}$ 、 $Si_{436}H_{874}$ 、 $Si_{437}H_{876}$ 、 $Si_{438}H_{878}$ 、 $Si_{439}H_{880}$ 、 $Si_{440}H_{882}$ 、 $Si_{441}H_{884}$ 、 $Si_{442}H_{886}$ 、 $Si_{443}H_{888}$ 、 $Si_{444}H_{890}$ 、 $Si_{445}H_{892}$ 、 $Si_{446}H_{894}$ 、 $Si_{447}H_{896}$ 、 $Si_{448}H_{898}$ 、 $Si_{449}H_{900}$ 、 $Si_{450}H_{902}$ 、 $Si_{451}H_{904}$ 、 $Si_{452}H_{906}$ 、 $Si_{453}H_{908}$ 、 $Si_{454}H_{910}$ 、 $Si_{455}H_{912}$ 、 $Si_{456}H_{914}$ 、 $Si_{457}H_{916}$ 、 $Si_{458}H_{918}$ 、 $Si_{459}H_{920}$ 、 $Si_{460}H_{922}$ 、 $Si_{461}H_{924}$ 、 $Si_{462}H_{926}$ 、 $Si_{463}H_{928}$ 、 $Si_{464}H_{930}$ 、 $Si_{465}H_{932}$ 、 $Si_{466}H_{934}$ 、 $Si_{467}H_{936}$ 、 $Si_{468}H_{938}$ 、 $Si_{469}H_{940}$ 、 $Si_{470}H_{942}$ 、 $Si_{471}H_{944}$ 、 $Si_{472}H_{946}$ 、 $Si_{473}H_{948}$ 、 $Si_{474}H_{950}$ 、 $Si_{475}H_{952}$ 、 $Si_{476}H_{954}$ 、 $Si_{477}H_{956}$ 、 $Si_{478}H_{958}$ 、 $Si_{479}H_{960}$ 、 $Si_{480}H_{962}$ 、 $Si_{481}H_{964}$ 、 $Si_{482}H_{966}$ 、 $Si_{483}H_{968}$ 、 $Si_{484}H_{970}$ 、 $Si_{485}H_{972}$ 、 $Si_{486}H_{974}$ 、 $Si_{487}H_{976}$ 、 $Si_{488}H_{978}$ 、 $Si_{489}H_{980}$ 、 $Si_{490}H_{982}$ 、 $Si_{491}H_{984}$ 、 $Si_{492}H_{986}$ 、 $Si_{493}H_{988}$ 、 $Si_{494}H_{990}$ 、 $Si_{495}H_{992}$ 、 $Si_{496}H_{994}$ 、 $Si_{497}H_{996}$ 、 $Si_{498}H_{998}$ 、 $Si_{499}H_{1000}$ 、 $Si_{500}H_{1002}$ 、 $Si_{501}H_{1004}$ 、 $Si_{502}H_{1006}$ 、 $Si_{503}H_{1008}$ 、 $Si_{504}H_{1010}$ 、 $Si_{505}H_{1012}$ 、 $Si_{506}H_{1014}$ 、 $Si_{507}H_{1016}$ 、 $Si_{508}H_{1018}$ 、 $Si_{509}H_{1020}$ 、 $Si_{510}H_{1022}$ 、 $Si_{511}H_{1024}$ 、 $Si_{512}H_{1026}$ 、 $Si_{513}H_{1028}$ 、 $Si_{514}H_{1030}$ 、 $Si_{515}H_{1032}$ 、 $Si_{516}H_{1034}$ 、 $Si_{517}H_{1036}$ 、 $Si_{518}H_{1038}$ 、 $Si_{519}H_{1040}$ 、 $Si_{520}H_{1042}$ 、 $Si_{521}H_{1044}$ 、 $Si_{522}H_{1046}$ 、 $Si_{523}H_{1048}$ 、 $Si_{524}H_{1050}$ 、 $Si_{525}H_{1052}$ 、 $Si_{526}H_{1054}$ 、 $Si_{527}H_{1056}$ 、 $Si_{528}H_{1058}$ 、 $Si_{529}H_{1060}$ 、 $Si_{530}H_{1062}$ 、 $Si_{531}H_{1064}$ 、 $Si_{532}H_{1066}$ 、 $Si_{533}H_{1068}$ 、 $Si_{534}H_{1070}$ 、 $Si_{535}H_{1072}$ 、 $Si_{536}H_{1074}$ 、 $Si_{537}H_{1076}$ 、 $Si_{538}H_{1078}$ 、 $Si_{539}H_{1080}$ 、 $Si_{540}H_{1082}$ 、 $Si_{541}H_{1084}$ 、 $Si_{542}H_{1086}$ 、 $Si_{543}H_{1088}$ 、 $Si_{544}H_{1090}$ 、 $Si_{545}H_{1092}$ 、 $Si_{546}H_{1094}$ 、 $Si_{547}H_{1096}$ 、 $Si_{548}H_{1098}$ 、 $Si_{549}H_{1100}$ 、 $Si_{550}H_{1102}$ 、 $Si_{551}H_{1104}$ 、 $Si_{552}H_{1106}$ 、 $Si_{553}H_{1108}$ 、 $Si_{554}H_{1110}$ 、 $Si_{555}H_{1112}$ 、 $Si_{556}H_{1114}$ 、 $Si_{557}H_{1116}$ 、 $Si_{558}H_{1118}$ 、 $Si_{559}H_{1120}$ 、 $Si_{560}H_{1122}$ 、 $Si_{561}H_{1124}$ 、 $Si_{562}H_{1126}$ 、 $Si_{563}H_{1128}$ 、 $Si_{564}H_{1130}$ 、 $Si_{565}H_{1132}$ 、 $Si_{566}H_{1134}$ 、 $Si_{567}H_{1136}$ 、 $Si_{568}H_{1138}$ 、 $Si_{569}H_{1140}$ 、 $Si_{570}H_{1142}$ 、 $Si_{571}H_{1144}$ 、 $Si_{572}H_{1146}$ 、 $Si_{573}H_{1148}$ 、 $Si_{574}H_{1150}$ 、 $Si_{575}H_{1152}$ 、 $Si_{576}H_{1154}$ 、 $Si_{577}H_{1156}$ 、 $Si_{578}H_{1158}$ 、 $Si_{579}H_{1160}$ 、 $Si_{580}H_{1162}$ 、 $Si_{581}H_{1164}$ 、 $Si_{582}H_{1166}$ 、 $Si_{583}H_{1168}$ 、 $Si_{584}H_{1170}$ 、 $Si_{585}H_{1172}$ 、 $Si_{586}H_{1174}$ 、 $Si_{587}H_{1176}$ 、 $Si_{588}H_{1178}$ 、 $Si_{589}H_{1180}$ 、 $Si_{590}H_{1182}$ 、 $Si_{591}H_{1184}$ 、 $Si_{592}H_{1186}$ 、 $Si_{593}H_{1188}$ 、 $Si_{594}H_{1190}$ 、 $Si_{595}H_{1192}$ 、 $Si_{596}H_{1194}$ 、 $Si_{597}H_{1196}$ 、 $Si_{598}H_{1198}$ 、 $Si_{599}H_{1200}$ 、 $Si_{600}H_{1202}$ 、 $Si_{601}H_{1204}$ 、 $Si_{602}H_{1206}$ 、 $Si_{603}H_{1208}$ 、 $Si_{604}H_{1210}$ 、 $Si_{605}H_{1212}$ 、 $Si_{606}H_{1214}$ 、 $Si_{607}H_{1216}$ 、 $Si_{608}H_{1218}$ 、 $Si_{609}H_{1220}$ 、 $Si_{610}H_{1222}$ 、 $Si_{611}H_{1224}$ 、 $Si_{612}H_{1226}$ 、 $Si_{613}H_{1228}$ 、 $Si_{614}H_{1230}$ 、 $Si_{615}H_{1232}$ 、 $Si_{616}H_{1234}$ 、 $Si_{617}H_{1236}$ 、 $Si_{618}H_{1238}$ 、 $Si_{619}H_{1240}$ 、 $Si_{620}H_{1242}$ 、 $Si_{621}H_{1244}$ 、 $Si_{622}H_{1246}$ 、 $Si_{623}H_{1248}$ 、 $Si_{624}H_{1250}$ 、 $Si_{625}H_{1252}$ 、 $Si_{626}H_{1254}$ 、 $Si_{627}H_{1256}$ 、 $Si_{628}H_{1258}$ 、 $Si_{629}H_{1260}$ 、 $Si_{630}H_{1262}$ 、 $Si_{631}H_{1264}$ 、 $Si_{632}H_{1266}$ 、 $Si_{633}H_{1268}$ 、 $Si_{634}H_{1270}$ 、 $Si_{635}H_{1272}$ 、 $Si_{636}H_{1274}$ 、 $Si_{637}H_{1276}$ 、 $Si_{638}H_{1278}$ 、 $Si_{639}H_{1280}$ 、 $Si_{640}H_{1282}$ 、 $Si_{641}H_{1284}$ 、 $Si_{642}H_{1286}$ 、 $Si_{643}H_{1288}$ 、 $Si_{644}H_{1290}$ 、 $Si_{645}H_{1292}$ 、 $Si_{646}H_{1294}$ 、 $Si_{647}H_{1296}$ 、 $Si_{648}H_{1298}$ 、 $Si_{649}H_{1300}$ 、 $Si_{650}H_{1302}$ 、 $Si_{651}H_{1304}$ 、 $Si_{652}H_{1306}$ 、 $Si_{653}H_{1308}$ 、 $Si_{654}H_{1310}$ 、 $Si_{655}H_{1312}$ 、 $Si_{656}H_{1314}$ 、 $Si_{657}H_{1316}$ 、 $Si_{658}H_{1318}$ 、 $Si_{659}H_{1320}$ 、 $Si_{660}H_{1322}$ 、 $Si_{661}H_{1324}$ 、 $Si_{662}H_{1326}$ 、 $Si_{663}H_{1328}$ 、 $Si_{664}H_{1330}$ 、 $Si_{665}H_{1332}$ 、 $Si_{666}H_{1334}$ 、 $Si_{667}H_{1336$

の厚みは本発明の場合限定されないが約 200 \AA ~ 10000 \AA が用いられる。n 型 a-Bi 層はオミツクコンタクトをとるための層で厚みは限定されないが約 150 \AA ~ 600 \AA が用いられる。又この n 型 a-Bi の代わりに本発明の n 型 a-Bi_(1-x)C_(x)を用いてもよい。

もう 1 つの代表的な構造は

透明電極 / n 型 a-Bi_(1-x)C_(x) / 1 層 a-Bi / p 型 a-Bi / 電極の構造で、透明電極から光を照射する。n 型 a-Bi_(1-x)C_(x) の厚みは約 30 \AA から 300 \AA 好しくは 50 \AA ~ 200 \AA 、1 層 a-Bi 層の厚みは限定されないが約 2500 \AA ~ 10000 \AA が通常用いられる。p 型 a-Bi 層の厚みは限定されないが約 150 \AA ~ 600 \AA が用いられる。又この p 型 a-Bi の代わりに本発明の p 型 a-Bi_(1-x)C_(x)を用いてもよい。透明電極の素材及び構造等については前同様である。

次に実施例により本発明の効果について説明する。内径 11 cm の石英反応管を用い 14.56 MHz の高周波でグロー放電分解を行う。1 層 a-Bi は、

100 多 (Bi, C) の場合、変換効率 (以下、 η とする) 4.6 多であるのに対して本発明の a-Bi_(1-x)C_(x)を用いると $x = 0.05$ でも $\eta = 5.4$ 多と増加し、 $x = 0.2$ では $\eta = 7.1$ 多にも改善される。 $x = 0.4$ では $\eta = 7.2$ 多にも達しシラン 100 多の場合に比し極めて高い値が得られる。

x が 0.5 以上で効率は低下傾向を示すが、これは p 型 a-Bi_(1-x)C_(x) の抵抗が大きくなる事によるフィールドファクター (以下、FF と言う) の低下であり、短絡電流 (以下 J_{sc} という) はほとんど変わらず、本発明の a-Bi_(1-x)C_(x)を用いる事によつて、p 層での光吸収ロスの減少による J_{sc} の増加と開放電圧 (以下、 V_{oc} という) の増加により、効率の改良ができたものと考えられる。

これらの結果は Bi₂と CH₄を用いても全く同様であつた。

(次頁へ続く)

水素で希釈したシランを $2 \sim 10 \text{ Torr}$ でグロー放電分解して得られる。n 型 a-Bi は水素で希釈したシランとフォスフィン (PH₃) (PH₃/BiH₃ = 0.5 atm 多) を同時にグロー放電分解して得られる。p 型 a-Bi_(1-x)C_(x) は水素で希釈したシラン、メタン (CH₄)、ジボラン (B₂H₆) (B / (Bi + C) = 0.10 atm 多) を同時にグロー放電分解して得られる。ここで a-Bi_(1-x)C_(x) は、グロー放電時のガス組成を調整してそのアトミツタフラクション x が $0.85 \sim 0.05$ になるようにした。

太陽電池の構成は、 $25 \Omega / \square$ の Bi₂O₃ 薄膜のついたガラス基板の Bi₂O₃ 上に p 型 a-Bi_(1-x)C_(x)、1 層 a-Bi、n 型 a-Bi の順に堆積し、最後に 3.3 m^2 のアルミニウムを蒸着して AM-1 ($100 \text{ mW} / \text{cm}^2$) のソーラーシミュレーターで太陽電池特性を調べた。グロー放電時の基板温度は 250°C で行つた。又、1 層は 5000 \AA 、n 層は 500 \AA 、p 型 a-Bi_(1-x)C_(x) 層の厚みは 135 \AA である。

p 型 a-Bi_(1-x)C_(x) の組成による太陽電池特性を図-2 に示す。この図から得るようにシラ

次に a-Bi_(1-x)C_(x) の組成で B のドーパ量を B / (Bi + C) で 0.005 atm 多から 2.0 atm 多と変えて太陽電池を作り同様の測定を行つた。(図-3)。又 p 型 a-Bi_(1-x)C_(x) の密度における電気伝導率のボロンドープ量依存性の変化は図-4 に示されている。

ドーパ量が少ない時は FF と V_{oc} が低い p 型 a-Bi の時よりもはるかに良い効率 (η) を示す。又ドーパ量が 0.5 多以上になると J_{sc} が低下する。これは B を高濃度でドーパすると光の吸収係数が増大する為である。以上の太陽電池特性と p 型 a-Bi_(1-x)C_(x) 層の電気伝導率 (図-4) を比較して得るようにボロンのドーパ量は p 型 a-Bi_(1-x)C_(x) の伝導度が $10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上になるようにドーパするのが好ましい。

次に n 型 a-Bi_(1-x)C_(x) を用いる実施例について説明する。ステンレス基板上に Bi₂O₃ を 1 モル ドープした p 型 a-Bi を 200 \AA 、その上に 1 層 a-Bi を 5000 \AA さらに PH₃ でドーパした n 型 a-Bi_(1-x)C_(x) を 100 \AA グロー放電分解して堆積させる。a-Bi は

シラン $81H_4$ を、 $a-Bi_{(1-x)}O_{(x)}$ は $81H_4$ と CH_4 を夫々用いてグロー放電分解した。さらにITOを電子ビーム蒸着して同様に太陽電池特性を調べた。 n 型 $a-Bi_{(1-x)}O_{(x)}$ の P のドーパ量を $P/(81+C) = 0.5 \text{ atom}$ 多としてアトミツタフラクション X を0.05から0.85まで変化した場合の太陽電池特性を図-5に示す。 X が0.5まではほぼ連続的に J_{sc} が増加し、 FF , V_{oc} も増加する。一方 FF は $X > 0.5$ で低下している為 η も低下するが $X = 0.5$ では変換効率は7.3%にも改良されている。 n 型 $a-Bi$ (図5中で $X = 0$) の場合 $\eta = 4.9\%$ であり $X = 0.05 \sim 0.95$ の間で著しい改良を示す。 n 型 $a-Bi_{(0.9)}O_{(0.1)}$ での P のドーパ量を $P/(81+C) = 0.005 \sim 2 \text{ atom}$ 多まで変えた時の太陽電池特性を図-6に示す。ドーパ量の増加と共に J_{sc} , FF , V_{oc} が増加しているのが判かる。 n 型 $a-Bi_{(0.9)}O_{(0.1)}$ の室温での電気伝導率のドーパ量依存性(図-4)から P のドーパ量は電気伝導率が $10^7 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上であるようにするのが好ましいと言える。

シランのグロー放電分解でメタン、エタン等の

ハイドロカーボンを混合してグロー放電分解してアモルファスシリコンカーバイトの得られる事は既に知られている(例えば D. A. Anderson and W. E. Spear, Phil. Mag. 35, 1 (1977))。

しかしながら、シランとメタンで得られる $a-Bi_{1-x}C_x$ を真性領域に用いた太陽電池は、D. E. Carlson らの実験によりメタンを含まない場合、2.27%の効率が、10%のメタンを含むと1.4%に低下し、さらに30%のメタンを含む場合、0.08%と効率は低下してしまう事が知られていた(例えば Topics in Applied Physics Vol 36, Amorphous Semiconductors p=311 (M. H. Brodeky, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 刊1979年))。従つて、従来はメタン等のハイドロカーボンは不純物として好ましくないとされていた。

本発明者は、アモルファスシリコンカーバイトを p 型又は n 型にドーブル pin 型合光電素子の窓材料に利用して大巾な効率を改善したものであり、その効果は驚くべきものである。

4. 図面の簡単な説明

図-1(a)は p 層側から光を照射するタイプの光電素子を示す構造図であつて、図中19はガラス、20は透明電極、21は p 型 $a-Bi_{(1-x)}O_{(x)}$ 、22は n 型 $a-Bi$ 、23は n 型半導体(例えば n 型 $a-Bi$)、24は電極である。同(b)は n 層側から光を照射するタイプを示す構造図で、25は透明電極、26は p 型 $a-Bi$ 、27は n 型 $a-Bi$ 、28は n 型 $a-Bi_{(1-x)}O_{(x)}$ 、29は透明電極である。

図-2は p 型 $a-Bi_{(1-x)}O_{(x)}/1-n$ 型 $a-Bi$ ヘテロ接合光電素子において、 B のドーパ量を $B/(81+C) = 0.1 \text{ atom}$ 多とした時の X の変化による太陽電池特性を示すグラフである。このグラフにおいて、1は短絡電流 $J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 、2はフィラファクター FF 、3は開放電圧 $V_{oc}(\text{volts})$ 、4は変換効率 $\eta(\%)$ である。図-3は、 p 型 $a-Bi_{(0.9)}O_{(0.1)}/1-n$ 型 $a-Bi$ ヘテロ接合光電素子において、 B のドーパ量を $(81+C)$ に対して $0.005 \sim 2.0 \text{ atom}$ 多と変えた時の太陽電池特性を示すグラフである。5は J_{sc} 、6は FF 、7は V_{oc} 、8は η である。

図-4は、 $a-Bi_{(0.9)}O_{(0.1)}$ 膜において P 又は B のドーパ量変化による室温での電気伝導率の変化を示すグラフである。9はボロン(Bドーパ)、10はリン(Pドーパ)の場合である。図-5は、 n 型 $a-Bi_{(1-x)}O_{(x)}/1-p$ 型 $a-Bi$ ヘテロ接合光電素子においてリン(P)のドーパ量を $P/(81+C) = 0.5 \text{ atom}$ 多とした時の X による太陽電池特性の変化を示すグラフである。11は J_{sc} 、12は FF 、13は V_{oc} 、14は η を示す。図-6は、 n 型 $a-Bi_{(0.9)}O_{(0.1)}/1-p$ 型 $a-Bi$ ヘテロ接合光電素子においてリン(P)のドーパ量を $(81+C)$ に対して $0.005 \sim 2.0 \text{ atom}$ 多変化した時の太陽電池特性を示すグラフである。15は J_{sc} 、16は FF 、17は V_{oc} 、18は η を示す。

特許出願人 社団法人生産技術振興協会
代理人 弁理士 内田 敏 彦

図-2

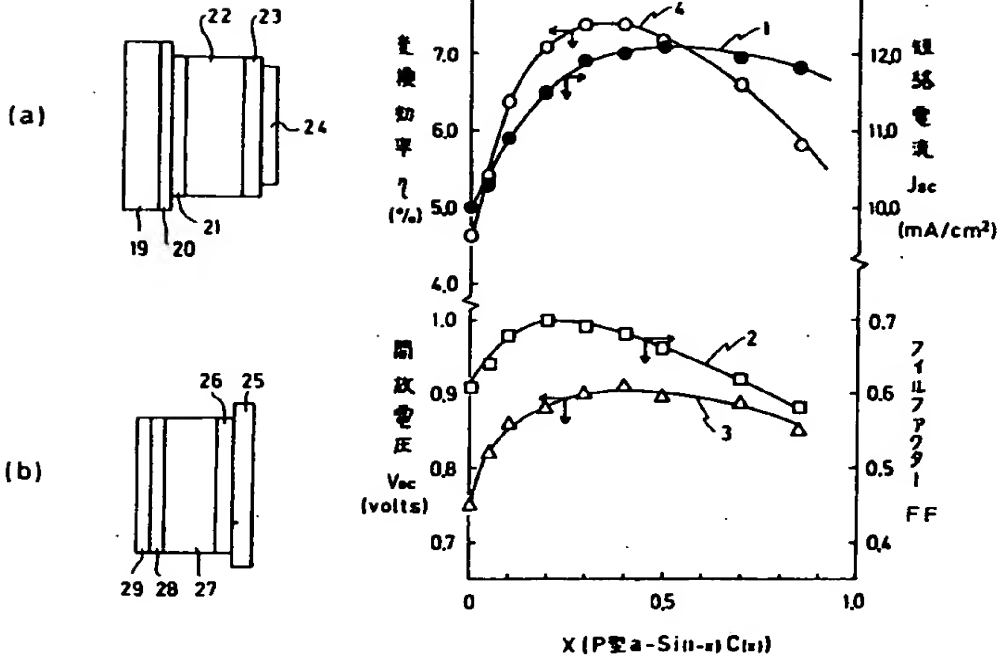


図-3

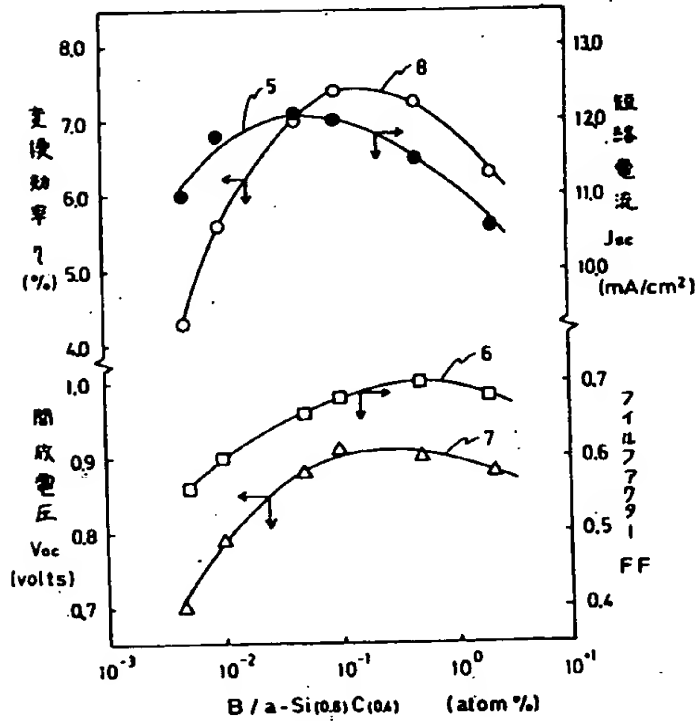


図-4

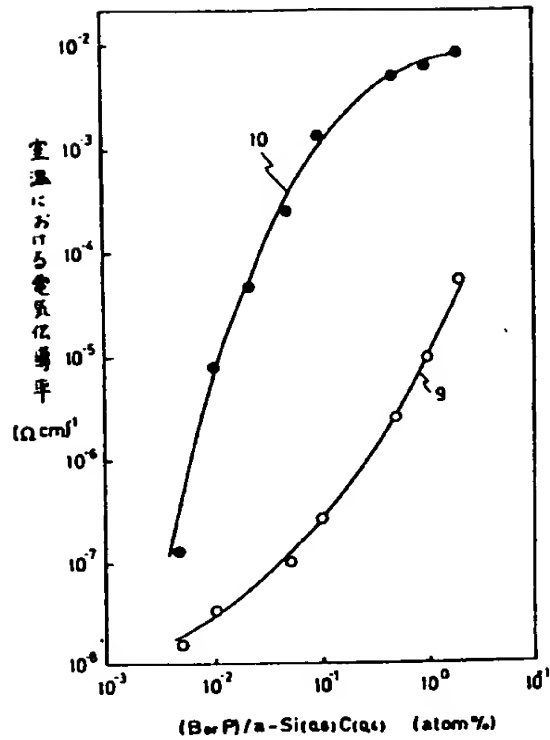


図-5

